

Δεσμοί μεταξύ Ατόμων στα Στερεά

Η ως τώρα διαπραγμάτευση θεωρούσε τις ιδιότητες των απομονωμένων ατόμων. Όμως τι θα συμβεί αν δύο άτομα βρεθούν σε πολύ κοντινή γειτνίαση, όπως συμβαίνει στα στερεά;

Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου κατατάσσονται σε αυτά της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) και σε αυτά των εσωτερικών στιβάδων. Ή αλλιώς σε αυτά που καταλαμβάνουν συμπληρωμένες υποστιβάδες και σε αυτά που καταλαμβάνουν μη συμπληρωμένες. Τα ηλεκτρόνια αυτά διαφέρουν στο ότι καταλαμβάνουν διαφορετικές ενεργειακά καταστάσεις.

Κατά την γειτνίαση δύο ατόμων, το ένα αλληλεπιδρά με το άλλο. Τα ηλεκτρόνια δέχονται την επίδραση του πυρήνα και του κοντινού ατόμου. Όμως η επίδραση του κοντινού ατόμου στα «εσωτερικά» ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρή συγκρινόμενη με αυτήν του πυρήνα, αντίθετα στα ηλεκτρόνια σθένους οι δύο επιδράσεις είναι συγκρίσιμες.

Οι δυνάμεις που ασκούνται είναι δύο τύπων ελκτικές και απωστικές και το μέγεθος κάθε μιας είναι συνάρτηση της απόστασης που διαχωρίζει τα άτομα.

Η φύση της ελκτικής δύναμης F_A εξαρτάται από το είδος του δεσμού που υπάρχει μεταξύ των δυο ατόμων. Το μέγεθός της κυμαίνεται ανάλογα με την απόσταση.

Στην ιδανική κατάσταση, οι εξωτερικές ηλεκτρονιакές στιβάδες των δυο ατόμων αρχίζουν να επικαλύπτονται οπότε αρχίζει να ασκείται μια ισχυρή απωστική δύναμη F_R .

Η συνολική δύναμη F_N μεταξύ των δυο ατόμων είναι απλά το άθροισμα της ελκτικής και απωστικής δύναμης, δηλαδή

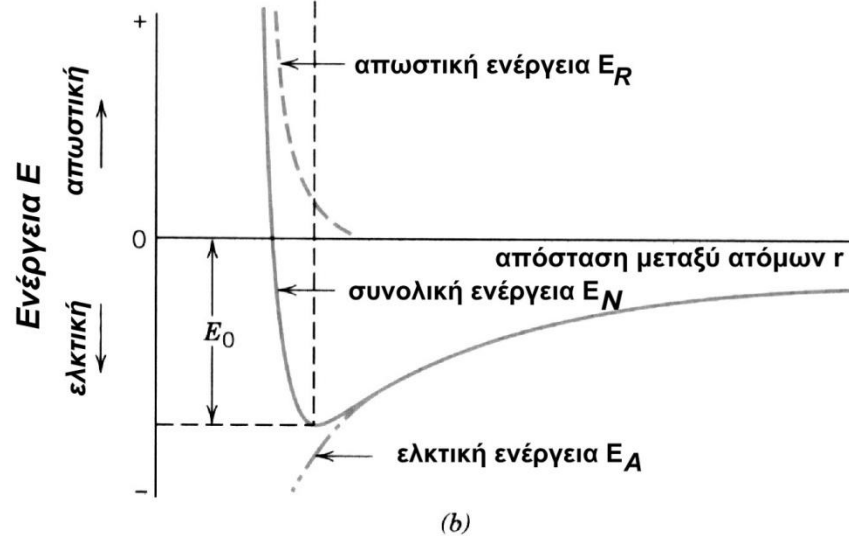
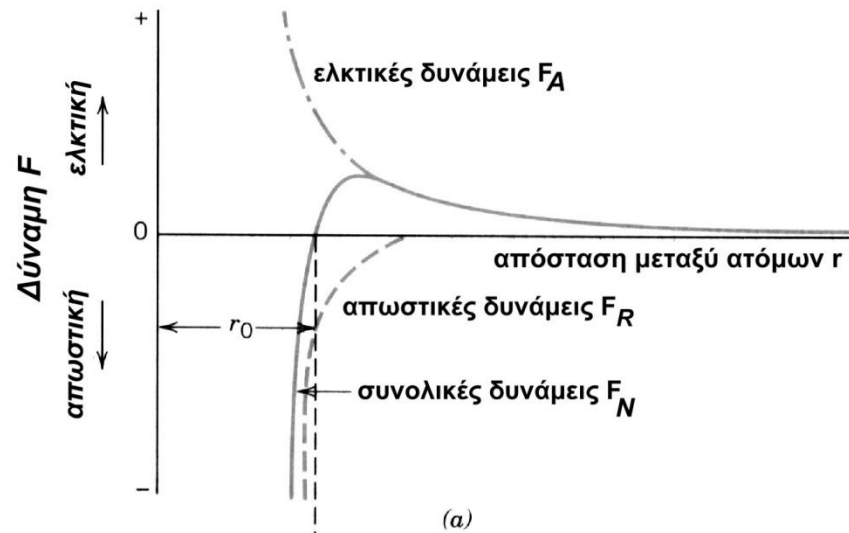
$$F_N = F_A + F_R$$

Σε κατάσταση ισορροπίας οι F_A και F_R έχουν ίσα μέτρα, δεν υπάρχει συνολική δύναμη, δηλαδή:

$$F_A + F_R = 0$$

Σε αυτήν την περίπτωση τα κέντρα των δυο ατόμων θα βρίσκονται σε απόσταση r_0 , για πολλά άτομα, η απόσταση r_0 είναι 0.3 nm (3 Å).

Αφού βρεθούν στην θέση αυτή, τα δυο άτομα, θα αντιστέκονται με μια ελκτική δύναμη σε κάθε εξωτερική προσπάθεια να διαχωριστούν, και με μια απωστική δύναμη, σε κάθε εξωτερική προσπάθεια να πλησιάσουν.



(α) Η εξάρτηση των απωστικών, ελκτικών και συνολικών δυνάμεων από την απόσταση μεταξύ δυο απομονωμένων ατόμων.

(β) Η εξάρτηση των απωστικών, ελκτικών και συνολικών ενεργειών από την απόσταση μεταξύ δυο απομονωμένων ατόμων.

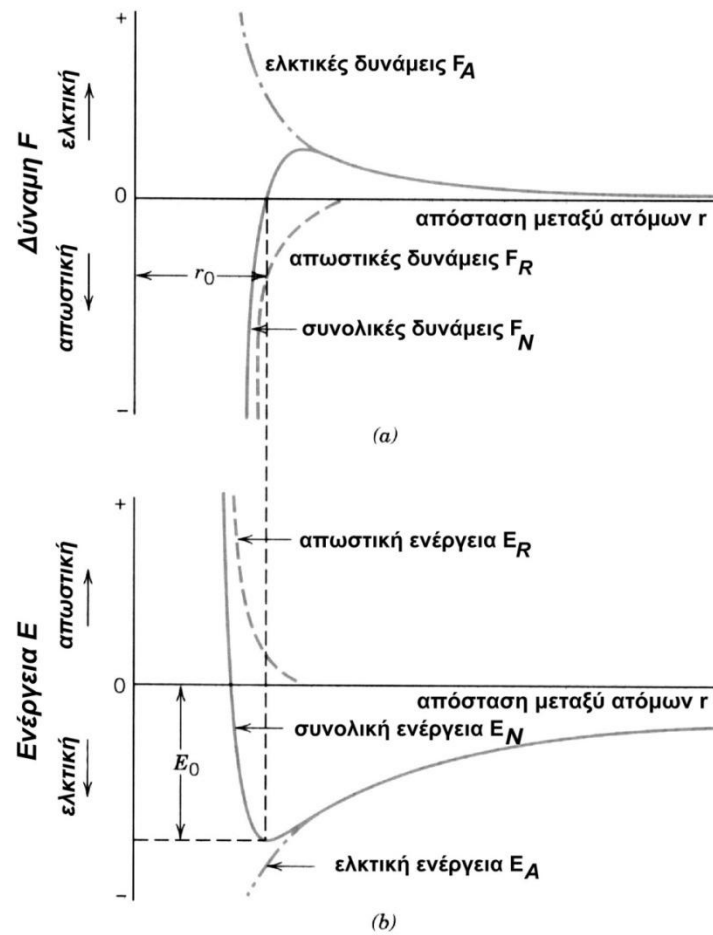
Η δυναμική ενέργεια (E) και η δύναμη (F) συνδέονται με τη σχέση:

$$E = \int F dr$$

$$E_N = \int_{\infty}^r F_n dr$$

$$= \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R$$

E_N , E_A και E_R είναι αντίστοιχα: η συνολική, η ελκτική και η απωστική ενέργεια



Στο σχήμα η απόσταση ισορροπίας r_0 είναι η απόσταση που διαχωρίζει τα άτομα στο ελάχιστο της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας. Η **ενέργεια δεσμού** μεταξύ των δυο ατόμων E_0 αντιστοιχεί στην ενέργειά τους στο σημείο του ελαχίστου. Εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να διαχωρίσει τα δυο άτομα σε άπειρη απόσταση.

Κάθε άτομο μπορεί να συνδέεται με μια ενέργεια δεσμού, ανάλογη με την E_0 που αναφέρθηκε πιο πάνω.

Το μέγεθος αυτής της ενέργειας δεσμού και το σχήμα της καμπύλης της ενέργειας-συναρτήσεως-της-απόστασης-μεταξύ-ατόμων, ποικίλλει από υλικό σε υλικό και εξαρτώνται και τα δύο από το είδος των δεσμών.

Επί πλέον, πολλές από τις ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από την E_0 , το σχήμα της καμπύλης και το είδος του δεσμού.

Για παράδειγμα, υλικά που έχουν μεγάλες ενέργειες δεσμών, έχουν τυπικά και ψηλό σημείο τήξης.

Σε θερμοκρασία δωματίου οι μεγάλες ενέργειες δεσμών ευνοούν τις στερεές ουσίες, ενώ οι μικρές ενέργειες δεσμών ευνοούν την αέρια κατάσταση. Όταν οι ενέργειες είναι ενδιάμεσου μεγέθους επικρατεί η υγρή κατάσταση.

Ο Ρόλος των Ηλεκτρονίων Σθένους

Οι βασικοί τύποι χημικών δεσμών είναι:

- (α) ο ιοντικός
- (β) ο ομοιοπολικός και
- (γ) ο μεταλλικός

Και οι τρεις τύποι δεσμών συνδέονται με τα ηλεκτρόνια σθένους. Επί πλέον, η φύση του δεσμού εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων που συμμετέχουν. Γενικά, κάθε ένας από τους τρεις τύπους δεσμών εξαρτάται από την τάση των ατόμων να αποκτούν σταθερή ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, όπως εκείνες των ευγενών αερίων, συμπληρώνοντας τελείως την εξωτερική τους στιβάδα.

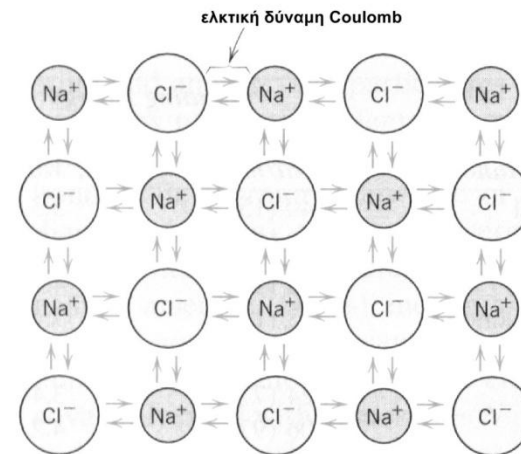
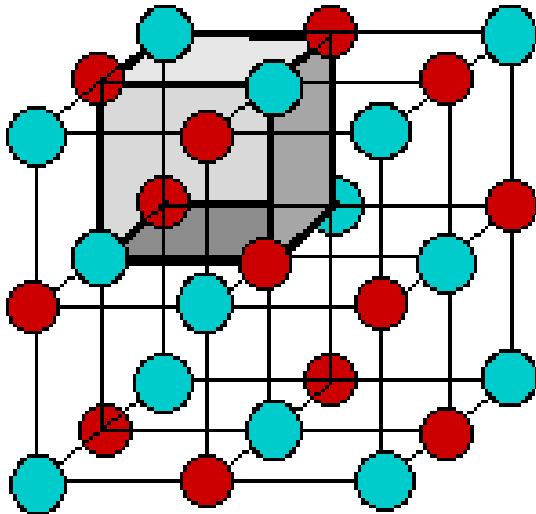


Gilbert Newton Lewis

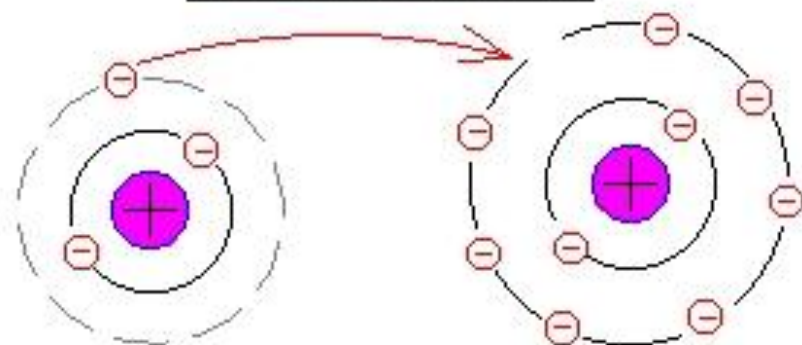
Βασικοί Τύποι Δεσμών

(α) Ιοντικός Δεσμός

Οι ιοντικοί δεσμοί βρίσκονται πάντα σε ενώσεις που αποτελούνται από μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία. Άτομα ενός μεταλλικού στοιχείου εύκολα δίνουν τα ηλεκτρόνια σθένους τους στα άτομα των αμετάλλων. Στην διαδικασία αυτή, όλα τα άτομα αποκτούν σταθερή διαμόρφωση ή αλλιώς, διαμόρφωση ευγενούς αερίου, καθώς επίσης και ηλεκτρικό φορτίο, δηλαδή μετατρέπονται σε ιόντα. Το χλωριούχο νάτριο είναι το κλασικό ιοντικό υλικό.



IONIC BONDING



LITHIUM

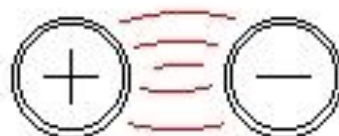
FLOURINE



POSITIVE
ION



NEGATIVE
ION



ELECTROSTATIC ATTRACTION

Οι ελκτικές δυνάμεις είναι τύπου Coulomb.

Για δυο απομονωμένα ιόντα η ελκτική ενέργεια E_A είναι συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων τους, σύμφωνα με τη σχέση

$$E_A = -\frac{A}{r}$$

Μια ανάλογη εξίσωση για την απωστική ενέργεια είναι η εξής:

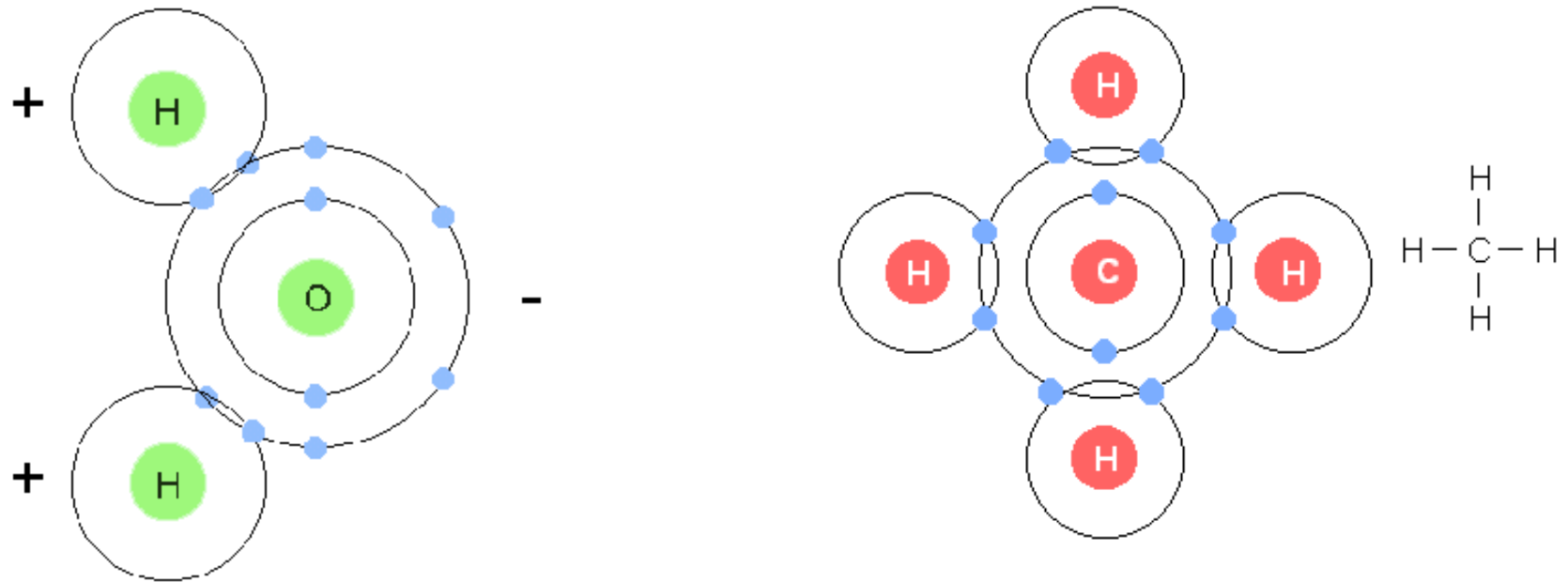
$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

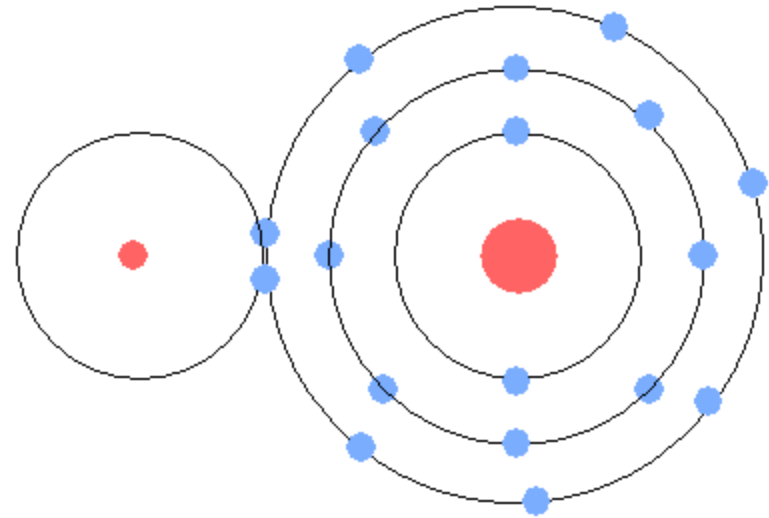
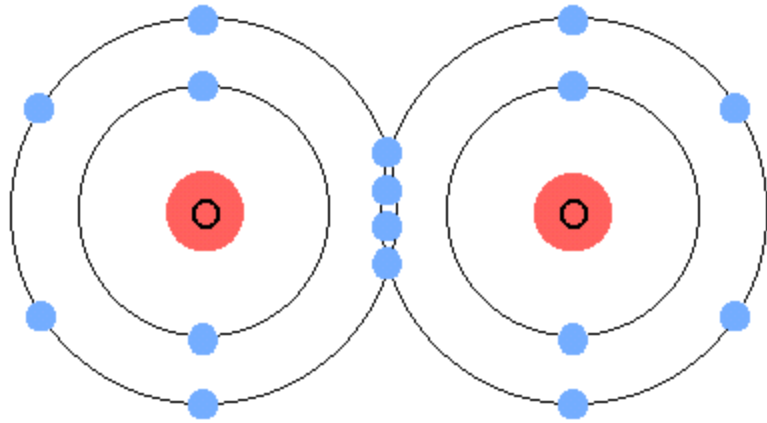
Σε αυτές τις εκφράσεις, A , B , και n είναι σταθερές των οποίων οι τιμές εξαρτώνται από το συγκεκριμένο ιοντικό σύστημα.

Ο ιοντικός δεσμός ορίζεται σαν μη κατευθυντικός, δηλαδή, το μέγεθος των δυνάμεων δεσμού είναι ίδιο σε όλες τις κατευθύνσεις γύρω από το ιόν.

(β) Ομοιοπολικός Δεσμός

Στους ομοιοπολικούς δεσμούς, τα άτομα αποκτούν σταθερή ηλεκτρονιακή διαμόρφωση όταν μοιραστούν τα ηλεκτρόνιά τους με γειτονικά άτομα. Δυο άτομα που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα θα συνεισφέρουν στο δεσμό από ένα τουλάχιστον ηλεκτρόνιο και τα συνδεδεμένα ηλεκτρόνια μπορούν να θεωρηθούν ότι ανήκουν και στα δυο άτομα.

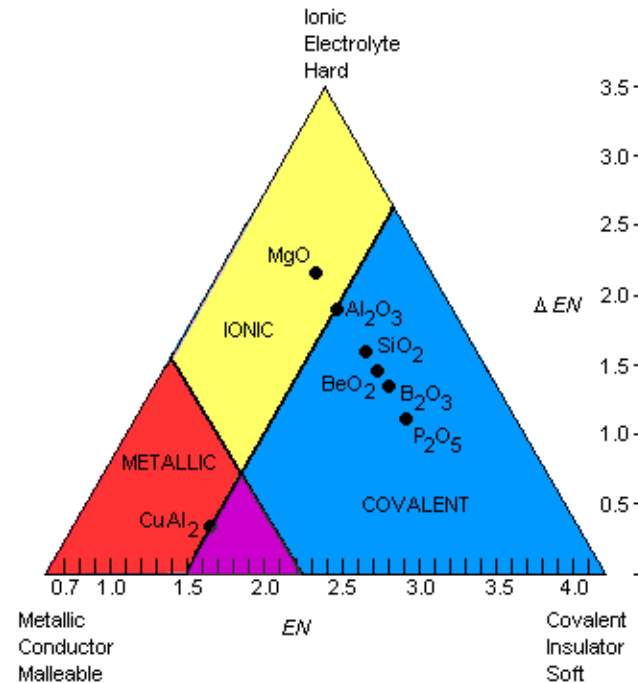




Ο ομοιοπολικός δεσμός έχει κατευθυντικότητα, δηλαδή, υφίσταται μεταξύ συγκεκριμένων ατόμων και μπορεί να υπάρχει μόνο στη διεύθυνση μεταξύ δυο ατόμων που συμμετέχουν στο μοίρασμα του ηλεκτρονίου. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί μπορεί να είναι πολύ ισχυροί, όπως στο διαμάντι, που είναι πολύ σκληρό και έχει πολύ ψηλό σημείο τήξης, $>3550^{\circ}\text{C}$, ή μπορεί να είναι πολύ ασθενείς όπως στο βισμούθιο που τήκεται περίπου στους 270°C .

Τα πολυμερικά υλικά είναι τυπικοί εκπρόσωποι αυτού του δεσμού, καθώς η βασική μοριακή δομή τους είναι μια μακριά αλυσίδα ατόμων άνθρακα που είναι συνδεδεμένα μαζί με δυο από τους διαθέσιμους τέσσερις δεσμούς ανά άτομο.

Ο χημικός δεσμός μεταξύ των ατόμων σε ένα στερεό καθορίζεται από τον συνδυασμό δύο παραγόντων: του μεγέθους της ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων στο στερεό και τις διαφορές μεταξύ των τιμών της ηλεκτραρνητικότητας.



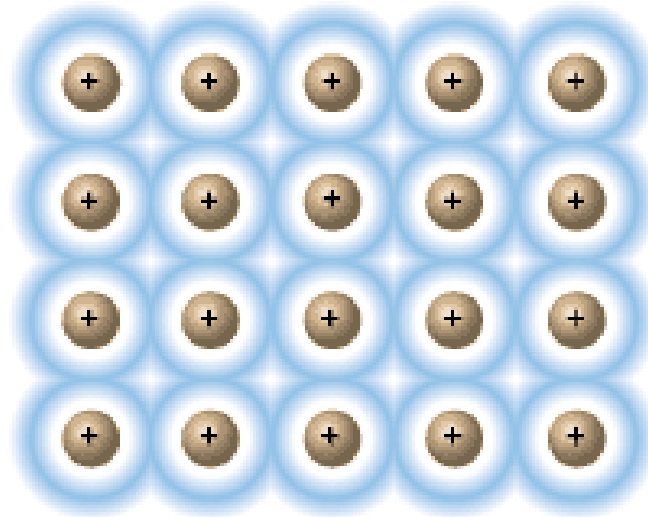
Είναι πιθανό να έχουμε δεσμούς μεταξύ ατόμων που να είναι εν μέρει ιοντικοί και εν μέρει ομοιοπολικοί. Στην πραγματικότητα πολύ λίγες ενώσεις έχουν αμιγώς ιοντικούς και αμιγώς ομοιοπολικούς δεσμούς. Για μια ένωση, ο βαθμός κάθε τύπου δεσμού εξαρτάται από τις σχετικές θέσεις στον περιοδικό πίνακα των ατόμων που την αποτελούν

(γ) Μεταλλικός Δεσμός

Ο μεταλλικός δεσμός απαντάται στα μέταλλα και τα κράματά τους. Τα μεταλλικά υλικά έχουν ένα, δυο ή τρία το πολύ ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους δεν συνδέονται ισχυρά με τον πυρήνα του ατόμου, έτσι μπορούν εύκολα να αποσπαστούν.

Έτσι, καθώς δεν συνδέονται με κάποιο συγκεκριμένο άτομο στο στερεό και είναι λίγο ή πολύ ελεύθερα να κινηθούν σε ολόκληρη τη μάζα του μετάλλου. Μπορούμε να τα αντιληφθούμε σαν να ανήκουν στο μέταλλο στο σύνολό του, ή σαν να σχηματίζουν μια "θάλασσα ηλεκτρονίων" ή ένα "νέφος ηλεκτρονίων".

Τα απομένοντα ηλεκτρόνια που δεν ανήκουν στη στιβάδα σθένους και τα ιόντα των μετάλλων σχηματίζουν αυτά που καλούνται *ιοντικά κέντρα*, τα οποία έχουν ένα συνολικό θετικό φορτίο ίσο σε μέγεθος με το συνολικό φορτίο των ηλεκτρονίων σθένους ανά άτομο.



Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια προασπίζουν τα θετικά φορτισμένα ιοντικά κέντρα από τις αμοιβαία απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση θα ασκούνταν από το ένα στο άλλο. Σαν συνέπεια, ο μεταλλικός δεσμός είναι μη κατευθυντικός στο χαρακτήρα του. Επί πλέον, τα ηλεκτρόνια αυτά λειτουργούν σαν "κόλλα" που συγκρατεί τα ιοντικά κέντρα μαζί.

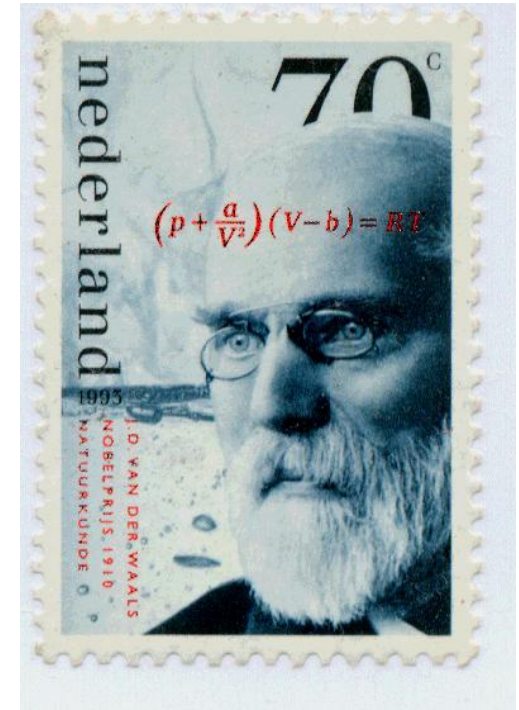
Οι ιδιότητες των μετάλλων σχετίζονται με την ύπαρξη των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

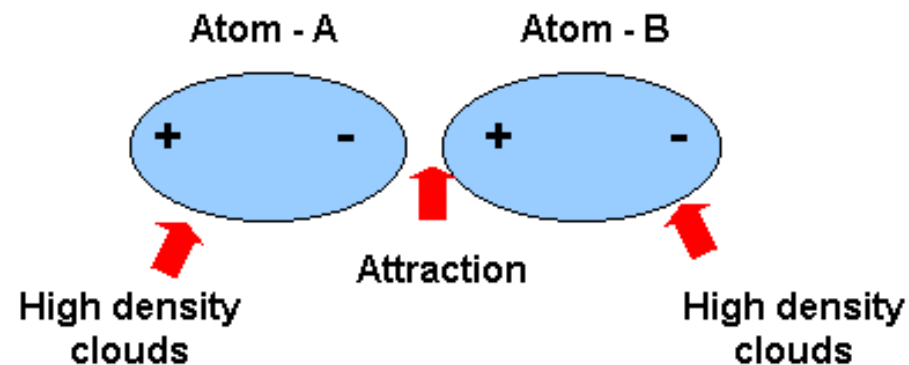
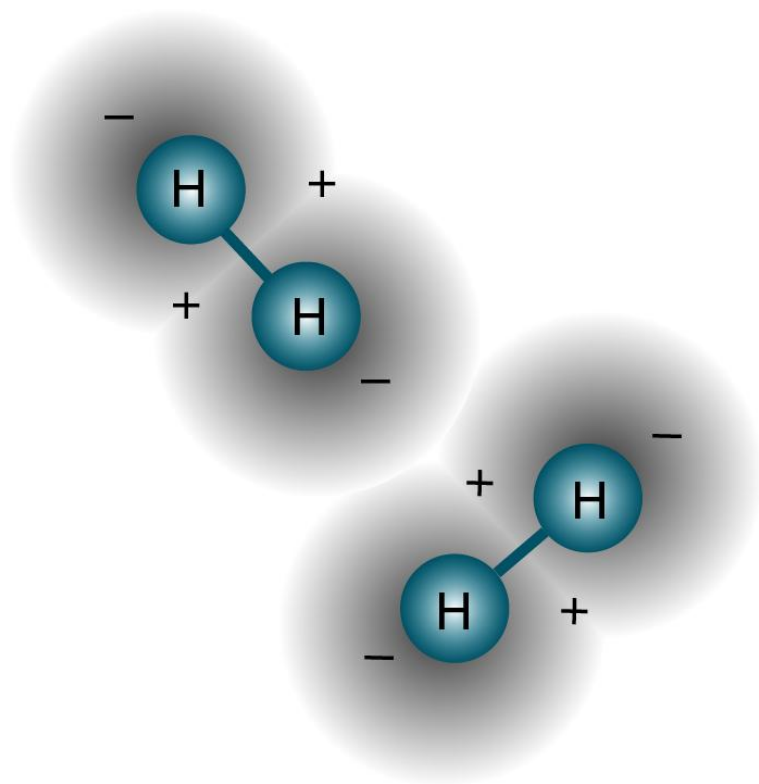
Δευτερεύοντες Δεσμοί ή δεσμοί Van der Waals

Οι δευτερεύοντες δεσμοί, ή αλλιώς, δεσμοί Van der Waals, ή φυσικοί δεσμοί, είναι ασθενείς σε σύγκριση με τους στοιχειώδεις (χημικούς) δεσμούς.

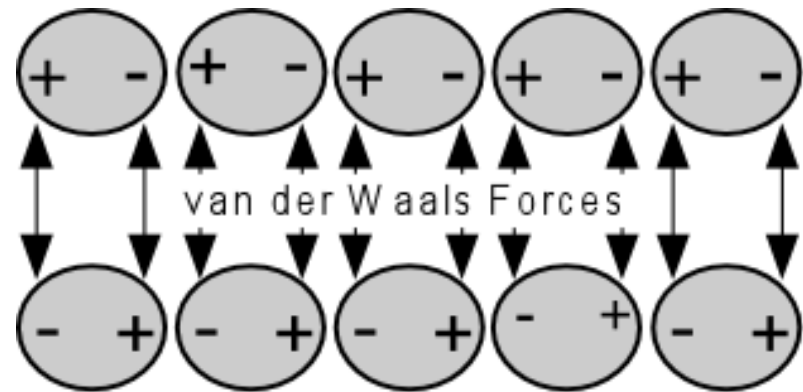
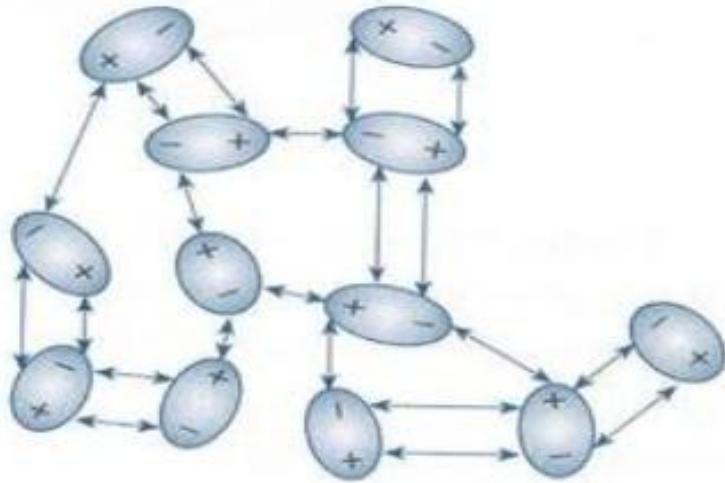
Οι δευτερεύοντες δεσμοί υπάρχουν ουσιαστικά μεταξύ όλων των ατόμων ή μορίων.

Οι δευτερεύοντες δεσμοί έχουν παρατηρηθεί στα ευγενή αέρια τα οποία έχουν σταθερές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις και επί πλέον, μεταξύ μορίων που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα σε μοριακές δομές.



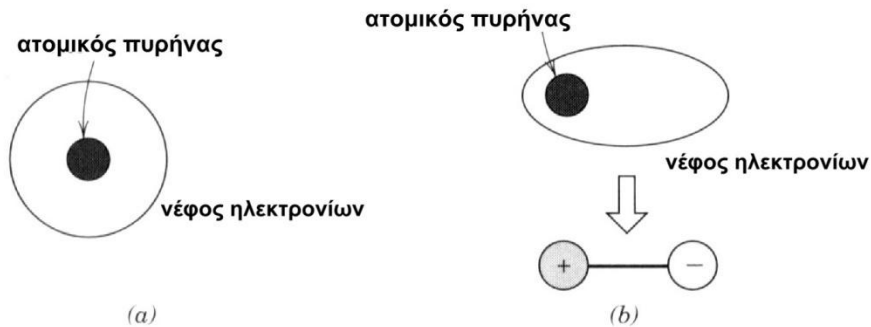


Οι δυνάμεις των δευτερευόντων δεσμών προκύπτουν από τα ατομικά ή μοριακά **δίπολα**. Ένα ηλεκτρικό δίπολο υφίσταται όταν υπάρχει κάποια απόσταση μεταξύ των ηλεκτρικά θετικών και των αρνητικών τμημάτων ενός μορίου ή ατόμου. Ο δεσμός είναι αποτέλεσμα της έλξης Coulomb του θετικού άκρου του ενός διπόλου και της αρνητικής περιοχής ενός γειτονικού.

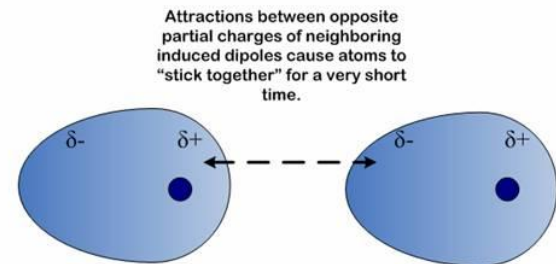
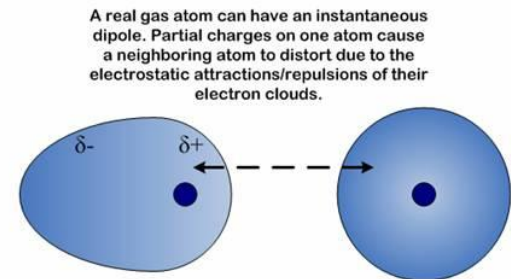
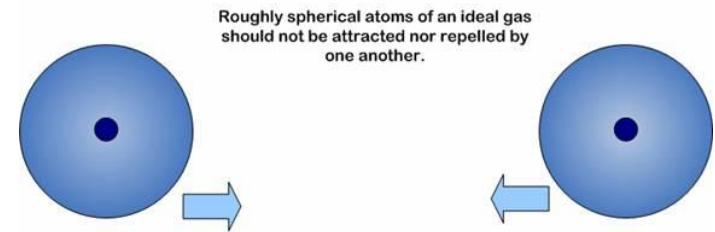


Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν είτε μεταξύ επαγόμενων διπόλων, είτε μεταξύ επαγόμενων διπόλων και πολικών μορίων (τα οποία έχουν μόνιμα δίπολα), είτε τέλος, μεταξύ πολικών μορίων. Ο **δεσμός υδρογόνου**, ένας ειδικός τύπος δευτερεύοντος δεσμού, έχει διαπιστωθεί ότι υφίσταται μεταξύ ορισμένων μορίων που έχουν υδρογόνο σαν ένα από τα συστατικά τους.

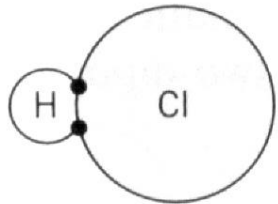
Κυμαινόμενοι Δεσμοί λόγω Επαγόμενων Διπόλων



Ένα άτομο ή μόριο που είναι ηλεκτρικά συμμετρικό, δηλαδή το κέντρο της κατανομής του θετικού φορτίου συμπίπτει με ο κέντρο κατανομής του αρνητικού φορτίου, μπορεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου να ανακατανείμει τα φορτία ώστε να αποκτήσει διαμόρφωση ηλεκτρικού διπόλου.

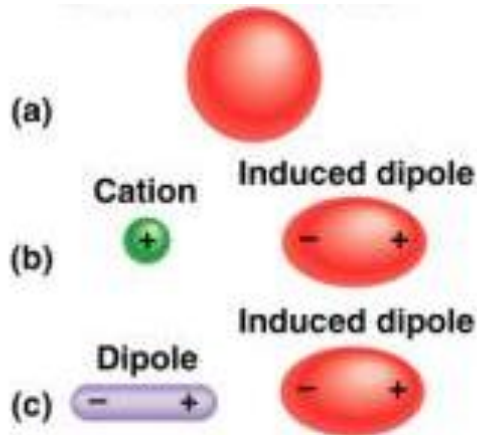


Δεσμοί μεταξύ Μονίμων και Επαγόμενων Διπόλων



Ορισμένα μόρια παρουσιάζουν μόνιμες διπολικές ροπές χάρις σε μια ασύμμετρη τοποθέτηση των θετικά και αρνητικά φορτισμένων περιοχών τους. Μόρια αυτού του είδους ονομάζονται **πολικά μόρια**.

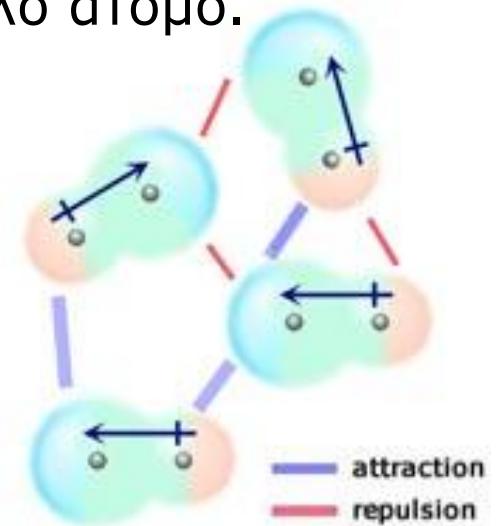
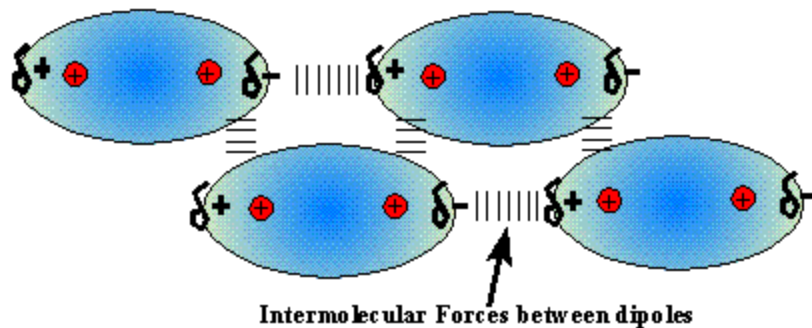
Τα πολικά μόρια μπορούν και αυτά, να επάγουν δίπολα σε γειτονικά μη πολικά μόρια, και να δημιουργήσουν έτσι ένα δεσμό σαν αποτέλεσμα των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των δυο μορίων. Επί πλέον, το μέγεθος των δυνάμεων λόγω αυτού του δεσμού θα είναι μεγαλύτερο από εκείνο των ασταθών επαγόμενων διπόλων.



Δεσμοί μεταξύ Μονίμων Διπόλων

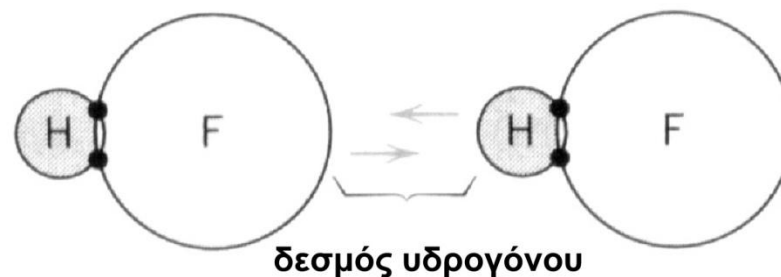
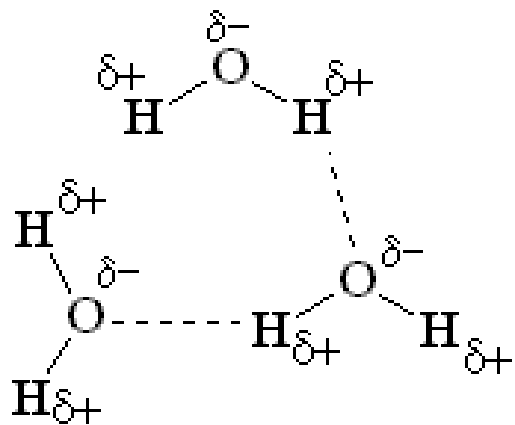
Οι δυνάμεις van der Waals υφίστανται επίσης μεταξύ γειτονικών πολικών μορίων. Οι αντίστοιχες ενέργειες δεσμού είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες των δεσμών μεταξύ επαγόμενων διπόλων.

Ο ισχυρότερος τύπος δευτερεύοντος δεσμού, ο δεσμός υδρογόνου, είναι μια ειδική περίπτωση δεσμού μεταξύ πολικών μορίων. Σχηματίζεται μεταξύ μορίων στα οποία το υδρογόνο είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με το φθόριο (όπως στο HF), το οξυγόνο (όπως στο H_2O) και το άζωτο (όπως στην NH_3). Για κάθε ένα από τους δεσμούς H-F, H-O και H-N, το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου μοιράζεται με το άλλο άτομο.



Το άκρο του υδρογόνου στο μόριο είναι ουσιαστικά ένα θετικά φορτισμένο και απογυμνωμένο πρωτόνιο που δεν περιβάλλεται καθόλου από ηλεκτρόνια. Αυτό το πολύ έντονα φορτισμένο άκρο του μορίου είναι ικανό να συνδεθεί με ισχυρή ελκτική δύναμη με το αρνητικό άκρο του γειτονικού μορίου. Στην πραγματικότητα, το πρωτόνιο αυτό από μόνο του, σχηματίζει μια γέφυρα μεταξύ των δύο αρνητικά φορτισμένων ατόμων. Το μέγεθος των δυνάμεων λόγω του δεσμού υδρογόνου είναι γενικά μεγαλύτερο από εκείνο των άλλων τύπων δευτερευόντων δεσμών.

Οι θερμοκρασίες τήξης και βρασμού για το υδροφθόριο και το νερό σαν αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου, είναι ανώμαλα υψηλές, αντίθετα με το τί θα προδιέθετε το χαμηλό μοριακό τους βάρος.



Μόρια

Ένα μόριο μπορεί να οριστεί σαν μια ομάδα ατόμων που είναι μεταξύ τους συνδεδεμένα με ισχυρούς στοιχειώδεις δεσμούς. Υπό αυτή την έννοια, το σύνολο των στερεών δειγμάτων με ιοντικούς και μεταλλικούς δεσμούς θα θεωρούνται σαν μεμονωμένα μόρια.

Όμως, αυτό δεν ισχύει για πολλές από τις ουσίες στις οποίες κυριαρχεί ο ομοιοπολικός δεσμός. Αυτές περιλαμβάνουν μόρια διατομικών στοιχείων (F_2 , O_2 , H_2 , κλπ) καθώς και μια ομάδα ενώσεων (H_2O , CO_2 , HNO_3 , C_6H_6 , CH_4 , κλπ.).

Στην συμπυκνωμένη ύλη οι δεσμοί μεταξύ των μορίων είναι ασθενείς δευτερογενείς δυνάμεις. Συνεπώς, τα μοριακά υλικά έχουν σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες τήξης και βρασμού.

Τα περισσότερα από εκείνα που έχουν μικρά μόρια λίγων ατόμων είναι αέρια σε συνήθεις συνθήκες, ή αλλιώς σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Από την άλλη πλευρά, πολλά από σύγχρονα πολυμερή, τα οποία είναι μοριακά υλικά αποτελούμενα από εξαιρετικά μεγάλα μόρια, απαντώνται σαν στερεά.